

JP48069731

Patent number: JP48069731
Publication date: 1973-09-21
Inventor:
Applicant:
Classification:
- international: *C25D5/34; C25D5/34; (IPC1-7): C25D5/34*
- european:
Application number: JP19710104574 19711224
Priority number(s): JP19710104574 19711224

Report a data error here

Abstract not available for JP48069731

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(2,000円)

特 許 願 03

昭和 46 年 12 月 24 日

特許庁長官 殿

発 明 の 名 称 ヤンゲン・ロウゲンタイ
金属焼結体へのメッキ法

発 明 者

〒ダイサン・ロウゲンタイ
所 東京都小平市上水本町 1480 番地
ヒダセイサシヨムサンコウロウタイ
株式会社 日立製作所武蔵工場内
氏 名 オカ ケン イチ
大 塚 憲 一

(14カ 1 70)

特許出願人

所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
名 株式会社 日立製作所
代 表 者 駒 井 健 一 郎
吉 山 博 吉

代 理 人

所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
株式会社 日立製作所内
電話東京 270-2111 (大代表)
氏 名 (6850) 弁理士 小 川 勝 男



①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 48-69731

④3公開日 昭48.(1973) 9.21

②1特願昭 46-104574

②2出願日 昭46(1971) 12.24

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

6735 42
2121 41
7047 42
7108 42
6650 57

12 A230.3
200D13
12 A12
12 A211
59 G415

明 細 書

発明の名称 金属焼結体へのメッキ法

特許請求の範囲

セラミック基板上におけるタングステンを主成分とする金属焼結体へのメッキを行なうにあたり、そのメッキ前処理として上記金属焼結体を水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、過酸化水素水、過酸化ナトリウム溶液、またはこれらの混合溶液に浸漬して、金属焼結体の表面に活性な面を露出させしかる後メッキ処理を行うことを特徴とする金属焼結体へのメッキ法。

発明の詳細な説明

本発明はセラミック基板上に焼結したタングステンを主成分とする金属体へのメッキ法、特にその前処理法に関するものである。

集積回路のパッケージや配線基板に使用するセラミック基板は、セラミックシート主面上に導体部としてタングステンを主成分とし、これにモリブデン、マンガンを含む金属を焼付けた金属焼結体が形成されている。このようなタングステ

ン焼結体にはそのままでは回路素子の接続が困難であるために、その表面にニッケル、金、パラジウム等のメッキを施すことが行なわれる。

従来、タングステンを主成分とする金属焼結体へメッキを行なう際には、塩酸、硫酸、弗酸等の酸にセラミック基板ごと浸漬して、金属焼結体表面の酸化被膜を取り除き表面を活性な面にするための前処理を行なつてから、ニッケル、金、パラジウム等のメッキを化学メッキ^(注)電気メッキ法により形成した。しかしタングステンを多く含む金属焼結体の表面の金属酸化被膜は上記酸にはほとんど溶解しないため完全に取り除くことは難しく、このようにして形成されたメッキ層は焼結体との密着性が悪く、メッキふくれ、はがれ等を生じ、また付着性も悪く一定の厚さ以上のメッキ層が得られなかつた。またメッキ層を電換型化学メッキ法で形成する場合、金属酸化被膜が残存すると置換反応が起らないためメッキ不良となつた。硝酸と弗酸との混酸で処理すれば金属酸化被膜を取り除くことが可能であるが、この混酸は同時にセラ

ミック基板をも溶かすためメッキ前処理液として不適であり、メッキの付着性、密着性も悪くまたこれらの酸は劇薬でもあり取扱上、危険性を併なうことが問題となつた。

本発明は上述する従来のメッキ前処理の欠点を解消するためになされたもので、タングステンを含む金属焼結体の表面に活性な面を露出させるメッキ前処理法を提供し、付着性、密着性の良いメッキ層を得ることを目的とする。

従つて、上記目的を達成するための本発明は、セラミック基板上においてタングステンを主成分とする金属焼結体へのメッキを行なうに当り、メッキ前処理として上記金属焼結体を水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、過酸化水素水、過酸化ナトリウム溶液またはこれらの混合溶液に浸漬して、焼結体の表面に活性な面を露出させることを要旨とする。

この発明のように焼結体を水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液に浸漬してメッキ前処理を行なうとタングステン焼結体表面の酸化タン

ステンはそれぞれタングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウムとなつて溶解し、表面に活性な金属面が現われる。過酸化ナトリウムは水に溶解すると水酸化ナトリウムと過酸化水素とに加水分解する。従つて過酸化ナトリウム溶液では、タングステン焼結体表面の酸化タングステンはタングステン酸ナトリウムとなつて溶解し、さらに表面に現われた金属面は過酸化水素により酸化され、酸化タングステンとなつたのちタングステン酸ナトリウムとなつて溶解する。以上のように過酸化ナトリウム溶液では表面の酸化状態が著しい部分も完全に溶解して除かれるので前処理効果は大きい。水酸化ナトリウムと過酸化水素の混合溶液を使用した場合も全く同様な効果が得られることはいうまでもない。このような前処理により金属焼結体表面に活性な金属面が現われるのでこの状態でメッキを行えば密着性の良いメッキが得られる。また上記したナトリウム系、カリウム系アルカリ溶液は酸に比して取扱ひ上の危険も少なく、セラミック基板を溶解することもないのである。

例について行なつた。

各実施例の共通のメッキ条件は表1のごとくである。

表 1

| メ ッ キ | メッキ浴 | 温 度 | 時 間 | メッキ厚 |
|-------------|------|-----|-----|------|
| (1)無電解ニッケル | 市販品 | 90℃ | 5分 | 2μ |
| (2)無電解パラジウム | “ | 30℃ | 30分 | 0.5μ |
| (3)無電解金 | “ | 90℃ | 30分 | 1μ |
| (4)電気ニッケル | ワット浴 | 50℃ | 20分 | 1μ |

(注) 無電解ニッケルメッキの場合は前処理のあと市販活性化液で処理したのちメッキした。

各実施例では従来の酸処理による前処理と比較して、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、過酸化水素水、過酸化ナトリウムまたはこれらの混合溶液等を使用した本発明による前処理を、処理液の濃度、処理温度、処理時間をいろいろ変化させ表に示した。さらにそれぞれの前処理したものにメッキを施して、その結果を調べてそれぞれ表とした。

メッキ仕上り効果の判定はメッキの付着性と密

以下、本発明を実施例について具体的に説明する。

まずメッキの対象となるセラミック基板の金属焼結体は、普通グリーンシートと呼ばれる未焼結セラミック基板主面に先ずタングステン、またはこれにモリブデン、マンガン等のごとき耐熱性金属、あるいはそれらの合金を含有する導体ペイントで任意の配線層を印刷的に形成した後、基板ごと還元性雰囲気中にさらして約1600℃で焼結してセラミック基板と一体化した金属焼結体を形成する。このような金属焼結体の表面に、金、ニッケル、パラジウムのごとき良導電性で化学的に安定な金属のメッキを施すに先だつて、上記金属焼結体表面のタングステン酸化被膜を取り除くために下記のような前処理を行なう。

メッキ前処理の実施例は、(1)無電解メッキ法によるニッケルメッキの場合、(2)無電解メッキ法によるパラジウムメッキの場合、(3)無電解メッキ法による金メッキの場合及び、(4)電気メッキによるニッケルメッキの場合のそれぞれの前処理の実施

着性に区別して行ない、付着性の判定はメッキの付かない部分が無かつたものを良とし、その他を不良とし、また密着性の判定は温度900℃で10分間加熱し、メッキふくれ、はがれが生じなかつたものを良とし、その他を不良とした。

実施例 1

無電解ニッケルメッキ前処理

| № | 前処理液 | 濃度 | 温度(℃) | 時間(分) | メッキの付着性 | メッキの密着性 |
|---|--------|--------|-------|-------|---------|---------|
| 1 | NaOH溶液 | 10g/L | 40 | 15 | 良 | 良 |
| | " | 50g/L | " | 15 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 10 | 良 | 良 |
| | " | 200g/L | " | 10 | 良 | 良 |
| | " | 10g/L | 60 | 10 | 良 | 良 |
| | " | 50g/L | " | 10 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 5 | 良 | 良 |
| | " | 200g/L | " | 5 | 良 | 良 |
| 2 | KOH溶液 | 10g/L | 40 | 15 | 良 | 良 |
| | " | 50g/L | " | 15 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 10 | 良 | 良 |

| № | 前処理液 | 濃度 | 温度(℃) | 時間(分) | メッキの付着性 | メッキの密着性 |
|---|---|--|-------|-------|---------|---------|
| 2 | KOH溶液 | 200g/L | 40 | 10 | 良 | 良 |
| | " | 10g/L | 60 | 10 | 良 | 良 |
| | " | 50g/L | " | 10 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 5 | 良 | 良 |
| | " | 200g/L | " | 5 | 良 | 良 |
| 3 | Na ₂ O ₂ 溶液 | 10g/L | 25 | 15 | 良 | 良 |
| | " | 50g/L | " | 10 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 5 | 良 | 良 |
| | " | 200g/L | " | 3 | 良 | 良 |
| | " | 10g/L | 40 | 10 | 良 | 良 |
| | " | 50g/L | " | 5 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 3 | 良 | 良 |
| | " | 200g/L | " | 3 | 良 | 良 |
| 4 | NaOH, Na ₂ O ₂ 混液 | NaOH 50g/L Na ₂ O ₂ 25g/L | 25 | 10 | 良 | 良 |
| | " | " | 40 | 5 | 良 | 良 |

| № | 前処理液 | 濃度 | 温度(℃) | 時間(分) | メッキの付着性 | メッキの密着性 |
|---|---|---|-------|-------|---------|---------|
| 4 | NaOH, Na ₂ O ₂ 混液 | NaOH 100g/L Na ₂ O ₂ 25g/L | 25 | 5 | 良 | 良 |
| | " | " | 40 | 3 | 良 | 良 |
| 5 | NaOH, H ₂ O ₂ 混液 | NaOH 50g/L H ₂ O ₂ 1% | 40 | 10 | 良 | 良 |
| | " | NaOH 50g/L H ₂ O ₂ 5% | " | 10 | 良 | 良 |
| | " | NaOH 100g/L H ₂ O ₂ 1% | 25 | 5 | 良 | 良 |
| | " | NaOH 100g/L H ₂ O ₂ 5% | " | 5 | 良 | 良 |
| 6 | KOH, H ₂ O ₂ 混液 | KOH 50g/L H ₂ O ₂ 1% | 40 | 10 | 良 | 良 |
| | " | KOH 50g/L H ₂ O ₂ 5% | " | 10 | 良 | 良 |

| № | 前処理液 | 濃度 | 温度(℃) | 時間(分) | メッキの付着性 | メッキの密着性 |
|---|---------------------------------------|--|-------|-------|---------|---------|
| 6 | KOH, H ₂ O ₂ 混液 | KOH 100g/L H ₂ O ₂ 1% | 25 | 5 | 良 | 良 |
| | " | KOH 100g/L H ₂ O ₂ 5% | " | 5 | 良 | 良 |
| 7 | HCl溶液 | 50% | 25 | 5 | 不良 | 不良 |
| | " | " | 40 | 5 | 不良 | 不良 |
| 8 | HNO ₃ , HF混液 | HNO ₃ 10% HF 10% | 25 | 5 | 不良 | 不良 |
| | " | " | 40 | 3 | 不良 | 不良 |

実施例 2

無電解パラジウムメッキ前処理

| № | 前処理液 | 濃度 | 温度(℃) | 時間(分) | メッキの付着性 | メッキの密着性 |
|---|--------|--------|-------|-------|---------|---------|
| 1 | NaOH溶液 | 50g/L | 40 | 15 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 10 | 良 | 良 |
| | " | 50g/L | 60 | 10 | 良 | 良 |

| No | 前処理液 | 濃度 | 温度 (℃) | 時間 (分) | メッキ の 付着性 | メッキ の 密着性 |
|----|--|--|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
| 1 | NaOH溶液 | 100g/L | 60 | 5 | 良 | 良 |
| 2 | KOH溶液 | 50g/L | 60 | 10 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 5 | 良 | 良 |
| 3 | Na ₂ O ₂ 溶液 | 50g/L | 25 | 10 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 5 | 良 | 良 |
| | " | 50g/L | 40 | 5 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 3 | 良 | 良 |
| 4 | NaOH, Na ₂ O ₂ 混液 | NaOH 50g/L Na ₂ O ₂ 25g/L | 25 | 10 | 良 | 良 |
| | " | " | 40 | 5 | 良 | 良 |
| 5 | NaOH, H ₂ O ₂ 混液 | NaOH 50g/L H ₂ O ₂ 1% | 40 | 10 | 良 | 良 |
| | " | NaOH 100g/L H ₂ O ₂ 5% | 40 | 5 | 良 | 良 |
| 6 | KOH, H ₂ O ₂ 混液 | KOH 50g/L H ₂ O ₂ 1% | 40 | 10 | 良 | 良 |

| No | 前処理液 | 濃度 | 温度 (℃) | 時間 (分) | メッキ の 付着性 | メッキ の 密着性 |
|----|--|--|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
| 6 | KOH, H ₂ O ₂ 混液 | KOH 100g/L H ₂ O ₂ 5% | 40 | 5 | 良 | 良 |
| 7 | HCl溶液 | 50% | 25 | 5 | 不良 | 不良 |
| | " | " | 40 | 5 | 不良 | 不良 |
| 8 | HNO ₃ , HF混液 | HNO ₃ 10% HF 10% | 25 | 5 | 不良 | 不良 |
| | " | " | 40 | 3 | 不良 | 不良 |

実施例 3

無電解金メッキ前処理

| No | 前処理液 | 濃度 | 温度 (℃) | 時間 (分) | メッキ の 付着性 | メッキ の 密着性 |
|----|-----------------------------------|--------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
| 1 | NaOH溶液 | 50g/L | 60 | 10 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | 60 | 5 | 良 | 良 |
| 2 | KOH溶液 | 50g/L | 60 | 10 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | 60 | 5 | 良 | 良 |
| 3 | Na ₂ O ₂ 溶液 | 50g/L | 40 | 5 | 良 | 良 |

| No | 前処理液 | 濃度 | 温度 (℃) | 時間 (分) | メッキ の 付着性 | メッキ の 密着性 |
|----|--|--|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
| 3 | Na ₂ O ₂ 溶液 | 100g/L | 40 | 3 | 良 | 良 |
| 4 | NaOH, Na ₂ O ₂ 混液 | NaOH 50g/L Na ₂ O ₂ 25g/L | 25 | 10 | 良 | 良 |
| | " | " | 40 | 5 | 良 | 良 |
| 5 | NaOH, H ₂ O ₂ 混液 | NaOH 50g/L H ₂ O ₂ 1% | 40 | 10 | 良 | 良 |
| | " | NaOH 100g/L H ₂ O ₂ 5% | 40 | 5 | 良 | 良 |
| 6 | KOH, H ₂ O ₂ 混液 | KOH 50g/L H ₂ O ₂ 1% | 40 | 10 | 良 | 良 |
| | " | KOH 100g/L H ₂ O ₂ 5% | 40 | 5 | 良 | 良 |
| 7 | HCl溶液 | 50% | 25 | 5 | 不良 | 不良 |
| 8 | HNO ₃ , HF混液 | HNO ₃ 10% HF 10% | 25 | 5 | 不良 | 不良 |

実施例 4

電気ニッケルメッキ前処理

| No | 前処理液 | 濃度 | 温度 (℃) | 時間 (分) | メッキ の 付着性 | メッキ の 密着性 |
|----|-----------------------------------|--------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
| 1 | NaOH溶液 | 50g/L | 40 | 15 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 15 | 良 | 良 |
| | " | 200g/L | " | 10 | 良 | 良 |
| | " | 50g/L | 60 | 10 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 5 | 良 | 良 |
| | " | 200g/L | " | 5 | 良 | 良 |
| 2 | KOH溶液 | 50g/L | 40 | 15 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 15 | 良 | 良 |
| | " | 200g/L | " | 10 | 良 | 良 |
| 3 | Na ₂ O ₂ 溶液 | 50g/L | 25 | 10 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 5 | 良 | 良 |
| | " | 200g/L | " | 3 | 良 | 良 |
| | " | 50g/L | 40 | 5 | 良 | 良 |
| | " | 100g/L | " | 3 | 良 | 良 |
| | " | 200g/L | " | 3 | 良 | 良 |

特開 昭48-69731(5)

以上の実施例でニッケル、金、パラジウムのメッキ層を付けるそれぞれのメッキ前処理において水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、過酸化水素、過酸化ナトリウム、またはこれらの混合液を使用しそれぞれの処理液濃度、処理温度、処理時間をいろいろ変化させた場合もメッキの付着性、密着性が全て良好であり、本発明によるメッキ前処理が有効であることが証明される。

尚、本発明の説明においてはタングステンを主成分とする金属焼結体に適用した場合を例として示したが、タングステン金属板のメッキ前処理においても有効であることは明らかである。

代理人 弁理士 小 川 勝 男

| 系 | 前処理液 | 濃 度 | 温度 (℃) | 時間 (分) | メッキ の 付着性 | メッキ の 密着性 |
|---|---|--|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
| 4 | NaOH, H ₂ O ₂ 混液 | NaOH 50g/L H ₂ O ₂ 25g/L | 25 | 10 | 良 | 良 |
| | " | " | 40 | 5 | 良 | 良 |
| | " | NaOH 100g/L H ₂ O ₂ 25g/L | 25 | 5 | 良 | 良 |
| | " | " | 40 | 3 | 良 | 良 |
| 5 | NaOH, H ₂ O ₂ 混液 | NaOH 50g/L H ₂ O ₂ 1 % | 40 | 10 | 良 | 良 |
| 6 | KOH, H ₂ O ₂ 混液 | KOH 50g/L H ₂ O ₂ 1 % | 40 | 10 | 良 | 良 |
| 7 | H ₂ O ₂ 溶液 | 50 % | 25 | 5 | 良 | 不良 |
| | " | " | 40 | 5 | 良 | 不良 |
| 8 | HNO ₃ , HF 混液 | HNO ₃ 10 % HF 10 % | 25 | 5 | 不良 | 不良 |
| | " | " | 40 | 5 | 不良 | 不良 |

添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1通
 (2) 図 面 1通
 (3) 要 約 1通
 (4) 特 許 願 本 1通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者

住 所 コダイランジヨウスイホンブウ
 東京都小平市上水本町 1450 番地
 ヒダセイサクショムサンコウヨウナイ
 株式会社 日立製作所武蔵工場内
 氏 名 カワノ ベ トオル
 川 野 辺 徹